

DIMMER BODY

Publication number: JP63106731

Publication date: 1988-05-11

Inventor: NAGAI JUNICHI; SEIKE TETSUYA; SHIGESATO YUZO; KAMIMORI TADATOSHI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: C09K9/00; G02F1/15; G02F1/17; C09K9/00; G02F1/01; (IPC1-7): C09K9/00; G02F1/17

- European:

Application number: JP19860251967 19861024

Priority number(s): JP19860251967 19861024

Report a data error here

Abstract of JP63106731

PURPOSE: To improve response speed and to prevent a dimmer from deterioration such as foam generation of an electrolyte even when it is driven under direct irradiation with sun light by using an electrolyte contg. at least one kind of ferrocene compd. as redox agent, dissolved in a lactone type or S=O type org. solvent, together with an electrolyte contg. a cation source material and a polymer dissolved therein. **CONSTITUTION:** At least a kind of ferrocene compd. having high durability is used as a redox agent for an electrolyte for constructing a dimmer. Further, a lactone type org. solvent or, particularly, an org. solvent contg. S=O structure and having high stability for direct irradiation of sun light and heat providing high durability is preferred, and a cation source material is used also as supporting electrolyte. Moreover, a polymer for gelling the electrolyte is added. By this constitution, the range of the prepn. condition is widened permitting stable prepn. and a dimmer material comprising an electrolyte generating no foams due to the effect of light nor coloring due to the photochromic effect, is obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-106731

⑤ Int.Cl.⁴G 02 F 1/17
C 09 K 9/00

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7204-2H
A-6755-4H

④ 公開 昭和63年(1988)5月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 調光体

⑭ 特 願 昭61-251967

⑮ 出 願 昭61(1986)10月24日

⑯ 発 明 者	永 井	順 一	神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
⑯ 発 明 者	清 家	哲 也	神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
⑯ 発 明 者	重 里	有 三	神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑯ 発 明 者	神 森	忠 敏	東京都世田谷区等々力3-28-25
⑰ 出 願 人	旭硝子株式会社		東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑱ 代 理 人	弁理士 内 田 明		外2名

明 細 書

1. 発明の名称

調光体

2. 特許請求の範囲

- (1) 対向する電極基板間にエレクトロクロミック物質層と電解質とを介在させて成る調光体において、電解質がラクトン系有機溶媒または少くとも $S=O$ を含む有機溶媒（ただしスルホン酸系を除く）と、レドックス剤として少なくとも1種のフェロセン系化合物と、カチオン源物質と、該電解質をゲル化させるポリマーとを含むことを特徴とする調光体。
- (2) $S=O$ を含む有機溶媒がスルホキシド基を含む溶媒である特許請求の範囲第1項記載の調光体。
- (3) $S=O$ を含む有機溶媒がスルホン基を含む溶媒である特許請求の範囲第1項記載の調光体。
- (4) ラクトン系有機溶媒がγ-ブチロラクトンである特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(5) ポリマーがポリエチレンオキシド系ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(6) ポリマーがポリメチルメタクリレート系ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(7) ポリマーがポリアクリロニトリル系ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(8) ポリマーがポリビニルピロリドン系ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(9) レドックス剤として少なくとも1種のフェロセン系化合物とキノン系化合物とを併用する特許請求の範囲第1項記載の調光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はエレクトロクロミック(EC)物質を用いた調光体に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、EC物質を用いた調光体が、防眩ミラー、調光窓等として用いられ始めている。

このようなEC物質を用いた調光体は、通常

電極基板間に酸化タングステン、酸化モリブデン等のEC物質とこのEC物質を着色させうるイオンを含む電解質とを介在させて構成されている。

上記電解質としては、プロトンあるいはリチウムイオンを含む電導性が良好な系として各種組成のものが検討されている。この代表的なものとしては、溶液型電解質では例えば特開昭55-138720号公報に記載されているように、過塩素酸リチウム等のリチウムイオン源物質を炭酸プロピレン等の溶媒に溶解したものが知られている。他方、リチウム電導性固体電解質としては窒化リチウムやヨウ化リチウムを用いたものも知られている。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明者達は、特開昭58-30729号で電解質中にレドックス剤を添加させることにより、透明電極を対極として使用する調光体を得られることを示している。この電解質中で用いたレドックス剤のうちヨウ素イオンを電離するヨウ素イ

しかし、このヨウ化リチウムとラクトン系溶媒を使用した場合においても、良好な性能を得るための製造条件の範囲が狭く、屋外のような強い太陽光を受ける場所で使用した場合にEC物質のフォトリソミック現象、対向電極の還元により電解質が分解して発泡するものがかなり生じるという欠点があった。

このため、製造条件幅が広く、安定して製造ができ、太陽光の直射下でも熱的に安定で光による発泡、フォトリソミック現象による着色等の現象の発生しない電解質の調光体が望まれていた。

[問題を解決するための手段]

本発明は、従来の調光体の以上のような欠点を解消するためになされたものであり、対向する電極基板間にEC物質層と電解質とを介在させて成る調光体において、電解質がラクトン系有機溶媒または少なくともS=Oを含む有機溶媒(ただしスルホン酸系を除く)と、レドックス剤として少なくとも1種のフェロセン系化合物

オン源物質が応答性、耐久性の点で他のレドックス剤より優れた特性を示すことが判明した。

しかるに、このようなヨウ素イオン源物質として例えばヨウ化リチウムを溶液状で用いた場合には、溶媒として炭酸プロピレンを用いると高温で二酸化炭素ガスが発生しさらに炭酸リチウムが析出し、又、光が照射されたときにも二酸化炭素ガスが発生するという欠点があった。また、アルコール系溶媒、例えばブチルアルコールを用いた場合には、光が照射された場合にフォトリソミック現象、即ち、EC物質、例えば酸化タングステンの電解質溶液に接する面のフラットバンドポテンシャルが正方向にシフトし光により着色しやすくなり、かつ水素ガスが発生するという欠点があった。

また、本発明者達は、これを改良するために特開昭61-32036号で電解質としてラクトン系溶媒にヨウ化リチウムとゲル化用ポリマーを混合した電解質を使用した調光体も提案してきている。

と、カチオン源物質と、該電解質をゲル化させるポリマーとを含むことを特徴とする調光体を提供するものである。

即ち、本発明の調光体は、電解質のレドックス剤として耐久性の高いフェロセン系化合物の少なくとも1種を使用し、このレドックス剤を溶解する溶媒としてはラクトン系有機溶媒または特に太陽光の直射や熱に安定性で耐久性の高い溶媒であるS=O構造を有する有機溶媒を使用し、支持電解質としてカチオン源物質を使用し、さらにこの電解質をゲル化させるポリマーを添加したものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

電極基板は、ガラス又はプラスチック等の基板表面上に酸化スズ、酸化インジウム又は酸化スズ-酸化インジウム(ITO)等の透明導電膜を塗布、蒸着、スパッタ等の公知の方法で形成し電極としたもの等を用いる。また、必要に応じてこの透明導電膜にアルミ、クロム、チタン等の金属や導電ペーストによる細線リードを

線状、格子状等に積層してもよい。

なお、調光ミラー等の光が調光体を透過することを要しない場合には、基板の一方は透明でなくてもよく、セラミック又はアルミ、チタンなどの金属を用いても良いし、電極としては窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ハフニウム等の反射性の電極を用いても良い。更に、調光ミラーとして用いる場合には、電極基板を2枚とも透明のものをを用い、一方の電極基板の裏面に鏡面を形成しても良い。

EC物質は、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化イリジウム等の公知のEC物質が用いられるが、酸化タングステンまたはこれを主成分とする酸化タングステン系の物質が望ましい。

本発明の有機溶媒としては、ラクトン系の有機溶媒またはスルホン酸系以外のS=O基を含む有機溶媒が使用できる。

具体的にはスルホキシドまたはスルホン、即ち、 $\begin{array}{c} | \\ \text{S} = \text{O} \\ | \end{array}$ または $\begin{array}{c} \text{O} = \text{S} = \text{O} \\ | \end{array}$ を含む

ロセン、ベンゾイルフェロセン、アセチルフェロセン、ジアセチルフェロセン、ビニルフェロセン等が用いられる。

このフェロセン化合物は、EC物質を着消色させた場合に、耐久性に優れた特性、特に太陽光下での駆動や高温下での駆動に優れた特性を有しており、対向電極に特別のEC物質やカーボン等の電極を形成しなくてもよい。ITO対向電極上でのLiI系のレドックス電位は約0.6Vなのに対し、フェロセンは約0.4Vになっており、そのレドックス反応がLiIより速いためフェロセンを用いると応答性が速くなる。このフェロセン化合物の添加量は、前記溶媒に対して0.001M/lから飽和量までの範囲内で添加されればよく、通常は0.1~1M/l程度とされればよい。

なお、本発明ではフェロセン化合物をレドックス剤として用いるため、EC物質層を発色させるプロトンやリチウムイオン等のカチオンを含むカチオン源物質をEC物質層へのイオン注

入のために添加する。

このカチオン源物質としては、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ素化リチウム、四フッ化ホウ素化ナトリウム等がある。このカチオン源物質の添加量も、溶媒に対して0.001M/lから飽和量までの範囲内で添加されればよく、通常は0.1~1M/l程度とされればよい。さらにこれらに第四級アンモニウム塩を添加することもできる。

また、本発明ではフェロセン化合物にさらに2番目のレドックス剤を添加してその応答性や安定性を向上させることもできる。このためには、そのレドックス電位が0~1.25Vの範囲にあるキノン系化合物を併用することが好ましい。なお、このキノン系の化合物は酸化体で使用する。具体的には、キノン系の化合物の中でもベンゾキノン若しくは置換ベンゾキノンであるキシロキノン、クロルアニル、クロルアニル酸等またはフェロセン系の化合物であるフェロセン若しくは置換フェロセンが好ましい。この

有機溶媒であり、スルホンアミド、スルホキシド等がある。

本発明では、電解質のレドックス剤としては少なくとも1種のフェロセン系化合物を使用するものである。

このフェロセン系化合物としては、具体的にはフェロセン、ジメチルフェロセン、n-ブチルフェロセン、アミルフェロセン、t-アミルフェ

ロセン、ベンゾイルフェロセン、アセチルフェロセン、ジアセチルフェロセン、ビニルフェロセン等が用いられる。

また、本発明ではフェロセン化合物にさらに2番目のレドックス剤を添加してその応答性や安定性を向上させることもできる。このためには、そのレドックス電位が0~1.25Vの範囲にあるキノン系化合物を併用することが好ましい。なお、このキノン系の化合物は酸化体で使用する。具体的には、キノン系の化合物の中でもベンゾキノン若しくは置換ベンゾキノンであるキシロキノン、クロルアニル、クロルアニル酸等またはフェロセン系の化合物であるフェロセン若しくは置換フェロセンが好ましい。この

併用するレドックス剤も 0.001~ 0.1M/l 程度添加されればよい。

このキノン系化合物の添加により、ITO等の電極よりもこのキノン系化合物の方が還元されやすいことにより、電極の還元、ガスの発生等を防止できる。

特に、S=O基を含有する有機溶媒に上記の2種のレドックス剤を添加することにより、応答特性が良好であり、長寿命であって、かつ太陽光の直射下においても劣化を生じにくい調光体が容易に得られる。

このようなレドックス剤を含有する電解質は、通常の表示素子のように不透明の対向電極を形成することができない、即ち、対向電極を透明又は反射性電極とする調光鏡、調光窓等の調光体に用いて特に有効な結果が得られる。また、本発明の調光体は、小型の透過型表示素子として用いた場合にも 10^6 回以上の発消色のサイクル寿命を有し、表示素子としても駆動方式の工夫により十分に実用に耐え得る。

また、調光体は比較的面積が広く立てて使用されることが多く、静水圧のために、電解質溶液が下方に下がって来て調光体の下方が膨らんでしまうことが多いこと及び外部から押圧されると2枚の電極基板が接触しショートしてしまうおそれがある。しかし、電解質中にポリマーを添加してゲル状の電解質にしておくことにより、このような事故を防止することができる。さらに何らかの原因で電極基板が破損した場合においても、電解質や電極基板が飛散しにくく安全である。さらには電解質が漏れにくくなるため、シールの強度が低くてもよく、シール部の面積を小さくでき、基板にかかる応力を減らし、光学的な歪を減少させるという利点も有する。

この外、電解質には、本発明の効果を損ないない範囲で他の添加剤、例えば、着色剤、光を散乱させるための微細な粒子、基板間隙を規制するためのスペーサー、紫外線吸収剤等を添加してもよい。また、基板にカラーフィルター、赤

本発明ではさらに、この電解質にゲル化剤を1wt%から飽和量まで添加して、該電解質溶液の粘度を増しゲル化させる。これは本発明の調光体はフェロセン系化合物を使用することにより、太陽光直射下でも安定ではあるが、反面、メモリー性が低下する欠点を有するためである。このため、電解質中にゲル化剤を添加することによりこのメモリー性を向上させることができる。このゲル化剤としてのポリマーは有機溶媒に溶解した際に $10^3 \sim 10^5$ cps程度の粘度となるように調整されることが製造プロセス及び電極の短絡防止の点からみて好ましい。

このゲル化剤としては、種々のポリマーが使用できるが、耐候性特に太陽光の直射による耐候性が良く、前記の溶媒に対して安定に溶解して、電気化学的に安定なもので電極基板に接着性があるものが望ましい。具体的には、ポリエチレンオキシド系、ポリアクリロニトリル系、ポリメチルメタクリレート系またはポリビニルピロリドン系のポリマーが好ましい。

外線反射膜、ガラスの飛散防止膜を設けたり、調光体の内部をシールで複数の部分にわけて夫々に電解質を配置する等してもよい。

[実施例]

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

10cm角のガラス製裏基板上に蒸着法によりITO膜を膜厚1500Åにコートし透明電極を形成した。更に、該裏基板上の透明電極上に膜厚5000Åの WO_3 膜を蒸着してEC物質層を形成した。

また、10cm角のガラス製の表基板上にITO膜を膜厚1500Åに蒸着し透明電極を形成した。

電解質として、γ-ブチロラクトンにレドックス剤として0.15M/lのフェロセン、0.5M/lの過塩素酸リチウム及び30wt%のポリビニルブチラールを溶解したゲル状物質を用い、該電解質層の厚さが約50μmとなるように、裏基板のEC物質層と表基板の透明電極との間に挿入し圧着固定して調光体を製造した。

このようにして作成した調光体は、太陽光の直射下において着消色駆動した場合にも 10^5 回以上駆動しても発泡等の外観上の劣化及び応答特性の異常を生じなかった。

従来のヨウ化リチウムの電解質を用いた調光体の場合には、太陽光の直射下において着消色駆動した場合にも 10^5 回以上駆動しても発泡等の外観上の劣化を生じないものもかなりみられたが、駆動条件やセル化条件による固体差があり、劣化を生じないものを安定に製造することに問題があった。しかし、この実施例1の調光体はこの固体差が少なく、耐侯性の高い調光体を容易に製造することができた。

また、ウェザー・O・メーター中での放置試験では実施例1の調光体もヨウ化リチウムの電解質を用いた調光体も2000時間程度たっても劣化をほとんど生じなかった。しかし、ウェザー・O・メーター中での着消色駆動試験においてはその差が顕著に現れた。即ち、ヨウ化リチウムの電解質を用いた調光体では、フォトリソミック現象

により完全消色しにくくなり（消色反応性の低下）、50～100時間程度で発泡したのに対し、実施例1の調光体は500時間たってもフォトリソミック現象を殆ど生じないし発泡も生じなかった。

この実施例の調光体は、電解質をゲル化しているため、垂直に配置しても膨らみ等の変形を生じなく、石により意図的にガラス基板を破損した場合にも、ゲル状電解質自身はもとより、ガラス基板も飛散することがなかった。

実施例2～20

第1表に示すような電解質を使用して実施例1と同様にして調光体を製造した。

この結果、これらの調光体はいずれも太陽光の直射下において 10^5 回以上着消色駆動した場合にも発泡等の外観上の劣化及び応答特性の異常を生じなく、ウェザー・O・メーター中での着消色駆動試験においても実施例1と同等乃至より優れた特性を示した。また、垂直に配置しても膨らみ等の変形を生じなく、石により意図的に

ガラス基板を破損した場合にも、ゲル状電解質自身はもとより、ガラス基板も飛散することがなかった。

特に、有機溶媒としてS=O基を含有するテトラメチレンスルホン、テトラエチルスルファミドを使用し、ポリマーとしてポリエチレンオキシド系、ポリアクリロニトリル系、ポリメチルメタクリレート系またはポリビニルピロリドン系のポリマーを使用したものは、太陽光直射下での駆動寿命が長く、高温下での駆動寿命も長いものであった。

実施例21～23

実施例9のレドックス剤に0.01M/lのベンゾキノン（実施例21）、クロラニル（実施例22）、クロラニル酸（実施例23）を併用した外は実施例9と同様にして調光体を製造した。この調光体は実施例9に比して消色時、対極に作用する電圧を更に低下できるため、還元されにくくなっており、より消色反応が速くなるため、太陽光直射下での駆動寿命が長かった。

第 1 表

例	有機溶媒	レドックス剤	(M/l)	支持電解質	(M/l)	増粘剤	(%)	寿命(回)
2	γ-ブチロラクトン	フェロセン	0.15	LiClO4	0.5	ポリビニルブチラール	30	> 10 ⁵
3	"	"	0.15	"	0.5	ポリエチレンオキシド		> 10 ⁵
4	"	"	0.15	"	0.5	ポリアクリロニトリル		> 10 ⁵
5	"	"	0.15	"	0.5	ポリビニルピロリドン		> 10 ⁵
6	"	"	0.15	"	0.5	ポリメチルメタクリレート		> 10 ⁵
7	"	"	0.15	"	0.5	ヒドロキシエチルメタクリレート		> 10 ⁵
8	"	"	0.15	"	0.5	ヒドロキシプロピルメタクリレート		> 10 ⁵
9	テトラメチレンスルホン	"	0.15	"	0.5	ポリエチレンオキシド		> 2X10 ⁵
10	"	"	0.15	"	0.5	ポリビニルピロリドン		> 2X10 ⁵
11	"	"	0.15	"	0.5	ポリアクリロニトリル		> 2X10 ⁵
12	"	アセチルフェロセン	0.15	"	0.5	ポリビニルピロリドン		> 2X10 ⁵
13	テトラエチルスルファミド	フェロセン	0.15	"	0.5	ポリビニルブチラール	30	> 10 ⁵
14	"	"	0.15	"	0.5	ポリエチレンオキシド		> 2X10 ⁵
15	"	"	0.15	"	0.5	ポリアクリロニトリル		> 2X10 ⁵
16	"	"	0.3	"	1.0	ポリエチレンオキシド		> 2X10 ⁵
17	"	"	0.15	LiBF4	0.5	"		> 2X10 ⁵
18	"	ジメチルフェロセン	0.15	LiClO4	0.5	"		> 2X10 ⁵
19	"	n-ブチルフェロセン	0.15	LiBF4	0.5	ポリビニルピロリドン		> 2X10 ⁵
20	"	ベンゾイルフェロセン	0.15	LiClO4	0.5	"		> 2X10 ⁵

実施例 24

実施例 9 の支持電解質に過塩素酸テトラメチルアンモニウムを 0.5M/l 併用した外は実施例 9 と同様にして調光体を製造した。この調光体は実施例 9 と同等の特性を有した。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明になる調光体においては、ラクトン系または S=O 系の有機溶媒にレドックス剤としてフェロセン系化合物の少なくとも 1 種と、カチオン源物質と、ポリマーとを溶解した電解質を用いたので、応答性が速くなり太陽光の直射下で駆動しても電解質の発泡等の劣化を生じにくい。さらに、他の構成材料である電極、EC 物質等の影響や駆動条件の影響を受けにくく、安定して特性の良いものが容易に製造できる。

特に、S=O 系の有機溶媒を使用することにより、高温下での駆動時にも発泡を生じにくい。ため、より太陽光直射下での使用においても安定である。

また、本発明では電解質にポリマーを添加することによりゲル化させることにより、フェロセン系レドックス剤の問題点であるメモリー性の低下を少なくすることができ、かつ面積の大きい調光体として用いても、スペーサを必要とせず、電極基板の変形、短絡等の問題を生じにくい。また、基板が破損したとしても、電解質や基板が飛散しにくい。さらに、電解質自身が流動しにくくなっているため、強固なシールを必要としないので、調光体の製造が容易となり、かつ基板に対するシールの応力が低下するため光学的な歪も生じにくい。

特に、本発明ではポリエチレンオキシド系、ポリアクリロニトリル系、ポリメチルメタクリレート系またはポリビニルピロリドン系のポリマーを使用することにより、耐熱性も向上し、従来のポリビニルブチラール系が 90℃ 程度までしか安定して使用できなかったのに対し、120℃ 程度まで充分使用可能となる。

また、ポリマーや溶媒が OH 基を多く含むと

太陽光照射下で対極の還元、発泡をしやすくなるが、上述の系ではそれをかなり軽減できる。

これにより、太陽光の直射下において強い光と高温にさらされるような用途にも使用可能となり、家屋や自動車の屋根に調光体を設けて使用することも可能となる。

本発明はこの外、本発明の効果を損しない範囲内で種々の応用が可能なものであり、各種建築物、車両、船舶等の窓、天井、間仕切、調光体を組み合わせた大型表示装置等に使用が可能なものである。

代理人	内	田	明
代理人	藤	原	亮
代理人	安	西	篤
			夫